

1/7/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010311948 **Image available**

WPI Acc No: 1995-213206/ 199528

Precoat type sealing adhesive for self-locking threaded part - prepd. by dispersing five particles of crosslinked rubber in reactive base adhesive, for high resistance to heat cycle and vibration and high bonding strength

Patent Assignee: TOKYO THREE BOND CO LTD (TOKT)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7126589	A	19950516	JP 93309620	A	19931105	199528 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93309620 A 19931105

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7126589	A	9	C09J-011/08		

Abstract (Basic): JP 7126589 A

The adhesive is prepd. by dispersing 1-60, (5-30) pts.wt. of particles of crosslinked rubber having an average dia. of 3 microns or smaller in 100 pts.wt. of a reactive base adhesive. Also claimed is a self-locking threaded part which is precoated with the above sealing adhesive. The threaded part includes screw, bolt, nut, etc. The rubber includes acrylic, butadiene and silicone rubbers and the mixt. and the particle may have functional gp. e.g. carboxyl, amino and glycidyl gps. or a hard polymer shell layer on the surface. Pref. reactive adhesive is made from an epoxy or acrylic resin, esp. bisphenol A type epoxy resin. The rubber particle may be dispersed in hardener for epoxy or acrylic resin. The reactive adhesive is packed in micro-capsules.

ADVANTAGE - The precoat type sealing adhesive has high resistance to heat cycle and vibration and high bonding strength and prevents looseness of threaded part and leakage of fluid.

Dwg.0/1

Derwent Class: A81; G03; Q61

International Patent Class (Main): C09J-011/08

International Patent Class (Additional): F16B-039/22

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126589

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 11/08	J B C			
F 1 6 B 39/22		B		

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-309620

(22)出願日 平成5年(1993)11月5日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狹間町1456番地

(72)発明者 花田 南

東京都八王子市狹間町1456 株式会社スリーボンド内

(72)発明者 佐藤 直毅

東京都八王子市狹間町1456 株式会社スリーボンド内

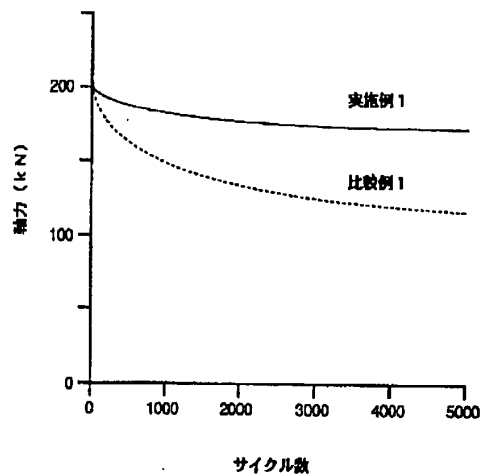
(74)代理人 弁理士 斉藤 武彦

(54)【発明の名称】 プレコート型シール接着剤およびセルフロックング螺着部材

(57)【要約】

【目的】 耐ヒートサイクル性、耐振動性および接着強度に優れたプレコート型シール接着剤を提供する。

【構成】 反応性接着剤をマイクロカプセルに内包してなるプレコート型シール接着剤において平均粒子径が3 μ m以下の架橋ゴム粒子を分散させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子を分散したことを特徴とするプレコート型シール接着剤。

【請求項2】 反応性接着剤100重量部に対して、架橋ゴム粒子が1～60重量部配合されていることを特徴とする請求項1に記載のプレコート型シール接着剤。

【請求項3】 請求項1または2記載のシール接着剤がプレコートされたセルフロックンク螺着部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ねじ、ボルト、ナット等のねじ山をもつ部材（以下螺着部材という）にあらかじめ塗布することにより、緩み止めや洩れ止め効果を発現させるプレコート型シール接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】螺着部材の緩み止めや洩れ止めを行うことを目的として、マイクロカプセルを含む塗膜を螺着部材に形成しておき、締結時の応力により、マイクロカプセルを潰すことで、内包された各種反応性接着剤を反応、硬化させるプレコート型シール接着剤は既に広く用いられている。

【0003】このように、あらかじめ緩み止め、洩れ止めのためにマイクロカプセル型接着剤を塗布した螺着部材（以下セルフロックンク螺着部材という）は、締結時に接着剤の塗布の必要がなく、締め込むだけで緩み止め及び洩れ止め効果が発現する。

【0004】しかしながら、これらのセルフロックンク螺着部材には、使用箇所により、耐ヒートサイクル性、耐振動性等の性能が要求されてきており、従来のものでは十分に対応することができなくなってきた。

【0005】本発明の目的はかかる従来技術の課題を解決することにより、耐ヒートサイクル性、耐振動性および接着強度に優れたプレコート型シール接着剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち本発明のプレコート型シール接着剤は、螺着部材の緩み止めや洩れ止めを行うことを目的として、反応性接着剤をマイクロカプセルに内包してなるプレコート型シール接着剤において、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子を分散したことを特徴とするものである。

【0007】本発明は平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴムを共存させることを特徴とする。使用される架橋ゴム粒子は、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であればその種類は特に限定されず、例えば、アクリルゴム、ブタジエンゴム、シリコンゴム等を、単独もしくは二種類以上混合して用いることができる。

【0008】また、これらの架橋ゴム粒子表面に、マトリックスである反応性接着剤と反応し得る官能基、例え

2

ば、カルボキシ基、アミノ基、グリシジル基等を有していてもよく、さらに架橋ゴム粒子表面にポリメチルメタアクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の硬質ポリマー層をもたせた、いわゆるコア/シェル型粒子であってもよい。また、その場合は、シェルである硬質ポリマー層にマトリックスと反応し得る官能基を有していてもよい。

【0009】例えば、反応性接着剤としてエポキシ樹脂系を使用する場合、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子を分散したエポキシ樹脂本剤をカプセル化し、硬化剤をカプセル外に配合する形態が、本発明の1態様としてあげられるが、その場合、カルボキシ基やグリシジル基、アミノ基等を有する架橋ゴム粒子を用いれば、マトリックスと反応し、顕著な配合効果が発現する。

【0010】このような架橋ゴム粒子は乳化重合、懸濁重合、シード重合等の通常の方法で得られるが、架橋ゴム粒子の製造方法は本発明に対して本質的なものではなく、例えばマトリックス中で合成されるものであってもよい。

【0011】架橋ゴム粒子の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ より大きいと、耐ヒートサイクル性、耐振動性、および接着強度のいずれの性能も低下してしまう。本発明に使用される反応性接着剤は特に限定されず、2成分（即ち本剤、硬化剤成分）を接触させることにより反応し、硬化するものであればいずれでもよいが、エポキシ樹脂系、またはアクリル樹脂系のものが、反応性、硬化物の物性等の点から特に好ましい。

【0012】エポキシ樹脂系の場合、本剤成分としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型の如きビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらを、単独もしくは二種類以上混合して用いることができる。

【0013】なお、これらのうち接着性の点からビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

【0014】また、硬化剤成分としては、例えば、鎖状脂肪族ポリアミン、環状脂肪族ポリアミン、脂肪芳香族アミン、芳香族アミン、アミンアダクト等の変性アミン、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、メルカプタン類、酸無水物等が挙げられ、これらを単独もしくは二種類以上混合して用いることができる。

【0015】アクリル樹脂系の場合、本剤成分としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）

アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート等のモノマー成分や、ポリエーテル変性ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル変性ウレタン（メタ）アクリレート、ポリブタジエン変性（メタ）アクリレート、ポリブタジエン変性ウレタン（メタ）アクリレート、ポリカーボネート変性ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等のオリゴマー成分が挙げられ、これらを単独もしくは二種類以上混合して用いることができる。

【0016】硬化剤成分としては、本剤の開始剤（酸化剤）として、ハイドロパーオキシド、アルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、ケトンパーオキシド等が、より具体的にはクメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、パーメンタンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、3，3'，4，4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等の有機過酸化物が挙げられ、これらを単独もしくは二種類以上混合して用いることができる。

【0017】また、活性剤（還元剤）として、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、エチレンジエタノールアミン等のアミン類、エチレンジチオ尿素、モノベンゾイルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等のチオ尿素誘導体、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン等のアニリン誘導体、N，N-ジメチル-*p*-トルイジン、N，N-ジエチル-*p*-トルイジン等のトルイジン誘導体、L-アスコルビン酸等が挙げられ、これらを単独もしくは二種類以上混合して用いることができる。

【0018】なお、架橋ゴム粒子は本剤、硬化剤のうちの、いずれに分散されていてもよく、場合によってはその他の配合成分中に分散されていてもよいが、配合のしやすさから、通常本剤に分散される。

【0019】また、反応性接着剤100重量部に対して配合される架橋ゴム粒子は、1～60重量部が好ましく、更に好ましくは5～30重量部である。

【0020】1重量部以下では、耐ヒートサイクル性お

よび耐振動性に対して効果がなく、また、60重量部以上では系の粘度が非常に高くなり、螺合時に十分な濡れ性が得られず、その結果、緩み止め効果の指針となる接着強度が減少するからである。

【0021】本発明に使用されるマイクロカプセルの製法については特に限定されず、例えば、コアセルベーション法、不溶化反応法、界面重合法、インサイチュ法、液中乾燥法、スプレードライ法、流動床法等の方法で適宜製造される。

【0022】また、マイクロカプセルの粒径に関しては特に限定されないが、適用する螺着部材のサイズによって適宜選択することが望ましい。

【0023】例えば、M10ボルト、ナットに対しては、数ミクロンから300μm程度の粒径のマイクロカプセルが良好に採用される。

【0024】このようなマイクロカプセルに内包される反応性接着剤成分は、接触により反応する2成分（即ち本剤、硬化剤成分）のうちいずれでもかまわず、いずれか一方をカプセル化するか、両方をカプセル化して使用される。つまり、カプセル化されない本剤とカプセル化された硬化剤、カプセル化された本剤とカプセル化されない硬化剤、または、カプセル化された本剤とカプセル化された硬化剤、といった組合せである。

【0025】要するに、ここでのマイクロカプセルの役割は接触により反応する2成分を非接触の状態に保ち、締結によって破壊されるまで、安定性よく保存することにある。

【0026】本発明の必須成分は以上であるが、必要に応じて、螺着部材への塗布にあたって、配合物を溶解あるいは分散する為の溶媒や、プレコート膜を形成するためのバインダー成分、締結時の締め込みトルクを低減するための潤滑剤成分、反応促進剤、充填剤、顔料、防錆剤、安定剤、タック除去剤等を適宜配合しうることはいうまでもない。

【0027】また、例えば反応促進剤といった、反応に関与する成分等は、保存安定性の向上のため、必要に応じてカプセル化して配合される。

【0028】本発明のプレコート型シール接着剤の螺着部材への塗布は、ディッピング、刷毛塗り、ノズルからの吐出塗布等の適当な方法で行われる。その後、乾燥等をへて、螺着部材の螺合面にプレコート膜が形成される。

【0029】なお、本発明におけるプレコート型シール接着剤は必ずしも螺合面の全面に塗布する必要はなく、適量が部分的に塗布してもよい。

【0030】このようにして得られたプレコート型シール接着剤は、従来のものと比べ、優れた耐ヒートサイクル性、耐振動性、および接着強度を発現する。

【0031】

【実施例】以下、本発明のプレコート型シール接着剤の

実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0032】使用成分：使用した成分は以下の通りである。

a. 配合物を溶解及び分散する為の溶媒としてトルエン（人仲化学社製）。

【0033】b. プレコート膜を形成するためのバインダー成分としてダイナールBR-100（三菱レーヨン社製 ポリメチルメタクリレートパウダー）。

【0034】c. 反応性接着剤本剤としてエピコート828（油化シェルエポキシ社製 エポキシ樹脂 エポキシ当量190）、ビスコート540（大阪有機社製 エポキシアクリレート）。また、予めゴムを分散してある反応性接着剤本剤としてCX-MN77（日本触媒社製 架橋アクリルゴム粒子20phr分散ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エポキシ当量230ゴム粒子径0.3μm）。

【0035】d. 反応性接着剤硬化剤として、芳香族ジアミン（三菱瓦斯化学社製 エポキシ樹脂用硬化剤）、パーオキサイド（日本油脂社製 アクリル樹脂硬化用開始剤）、DMP T（N,N-ジメチルパラトルイジン）（アクリル樹脂硬化用活性剤）。

【0036】e. 架橋ゴム粒子としてXER-91（日本合成ゴム社製 カルボキシル基含有NBR系架橋ゴム粒子平均粒子径0.06μm）、スタフィロイドIM-101（武田薬品工業社製 コアシェル型架橋ゴム粒子平均粒子径0.3μm）、テクポリマーEAX（積水化成工業社製 アクリル系架橋ゴム粒子平均粒子径5μm）。

【0037】マイクロカプセルの調製：表-1の成分についてマイクロカプセル化を行った。

【0038】反応性接着剤本剤への架橋ゴム粒子の分散は、エピコート828に対しては90℃下で、ビスコート540に対しては65℃下で、いずれもホモジナイザーにより実施した。

【0039】マイクロカプセル化はゼラチン、アラビアゴムによる複合コアセルベーション法を採用し以下のようにして実施した。

【0040】即ち、水酸化ナトリウムによりpH9とした50℃の温水300重量部にゼラチン及びアラビアゴムを各10重量部ずつ溶解させた後、攪拌しながら、内包せしめる物質を80重量部投入し、エマルジョンとした。

【0041】その後、50℃の温水400重量部を投入し、50重量%の酢酸水溶液を徐々に添加し、pHを4まで下げた。

【0042】次に、液温を、ごくゆっくりと5℃まで下げ、該エマルジョンに、ゼラチン、アラビアゴムによるカプセル壁膜を形成した。

【0043】壁膜を硬化させるために、10重量部のグ

ルタルアルデヒドを投入し、水酸化ナトリウムにより系のpHを8とした。

【0044】そのまま、1昼夜放置し、壁膜を硬化させた後、水洗、脱水、乾燥により、マイクロカプセルを得た。

【0045】実施例1：トルエン100重量部に攪拌しながらBR-100を8重量部投入し、BR-100が完全に溶解してからカプセル2及び芳香族ジアミンの当量（本実施例の場合、カプセル50重量部に対して15重量部）を投入し、分散させた。

【0046】得られた配合物をJIS2級、M10×P1.5×L40の亜鉛クロメートメッキボルトにディッピングにより塗布し、室温で24時間放置して乾燥を行い、プレコートボルトを得た。

【0047】1. 強度試験

得られたプレコートボルトに平ワッシャーを2枚かけ、ナットにて29.4N・mで締め付けた。締結後、室温で48時間経過後の戻しトルクにて強度を評価した。その結果を初期破壊トルクとして表-2に示した。

【0048】2. ヒートサイクル試験

強度試験と同様にして締結し、締結後、室温で48時間経過後-20℃×1時間、RT×1時間、120℃×1時間のサイクルを30サイクル実施し、戻しトルクを測定することによって耐ヒートサイクル性を評価した。その結果をヒートサイクル後破壊トルクとして表-2に示した。

【0049】3. 振動試験

得られたプレコートボルトを直線型軸直角振動試験機に軸力200kNで締付、室温で48時間経過後、振幅±0.4mm、振動数5Hzで振動を与え、軸力の変化を測定し、耐振動性を評価した。軸力はボルトが被締結体を押さえつける力であり、軸力の低下はボルトの緩みの指針となる。試験の結果を図-1に示した。

【0050】強度、耐ヒートサイクル性、耐振動性のいずれも優れた結果が得られた。

【0051】実施例2及び実施例3：カプセル3、あるいはカプセル5を使用した以外は、実施例1と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施した。強度、耐ヒートサイクル性ともに優れた結果が得られた。

【0052】比較例1：架橋ゴム粒子が内包されていないカプセル1を用いた以外は実施例1と同様にして配合を行い、強度試験、ヒートサイクル試験、及び振動試験を実施したが、強度、耐ヒートサイクル性、耐振動性のいずれも劣っていた。

【0053】比較例2：カプセル4を用いた以外は実施例1と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施したが、強度、耐ヒートサイクル性とも劣っていた。

【0054】実施例4及び実施例7：カプセルにアクリ

7

ル樹脂接着剤本剤系のカプセル7あるいはカプセル10を用い、硬化剤として、開始剤カプセル12、活性剤カプセル13を用いた以外は、実施例1と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施し、その結果を表-3に示した。なお、アクリル樹脂系接着剤の場合は、硬化剤量の多少の差には、物性が影響されないため、本実施例を含め、いずれの実施例及び比較例でもカプセル50重量部に対して、カプセル12、13共に1重量部を配合した。強度、耐ヒートサイクル性ともに優れた結果が得られた。

【0055】実施例5：カプセル8を用いた以外は実施例4と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施した。強度、耐ヒートサイクル性とともに、後述の、架橋ゴム粒子が内包されていないカプセル6を使用した比較例3と比べ良好となった。

8

【0056】実施例6：カプセル9を用いた以外は実施例4と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施した。強度は後述の比較例3と比べ、低い値となったが、耐ヒートサイクル性には優れていた。

【0057】比較例3：架橋ゴム粒子が内包されていないアクリル樹脂カプセル6を用いた以外は実施例4～7と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施したが、強度、耐ヒートサイクル性とも劣っていた。

10 【0058】比較例4：カプセル11を用いた以外は実施例4～7と同様にして配合を行い、強度試験及びヒートサイクル試験を実施したが、強度、耐ヒートサイクル性とも劣っていた。

【0059】

【表1】

表-1

カプセル番号 カプセル内包物質	カプセル1	カプセル2	カプセル3	カプセル4	カプセル5	カプセル6	カプセル7	カプセル8	カプセル9	カプセル10	カプセル11	カプセル12	カプセル13
反応性接着剤本剤	100	100	100	100	120	100	100	100	100	100	100	100	100
反応性接着剤硬化剤													
架橋ゴム粒子		20	20	20			20	2	70	20			

(重量部)

[0060]

[表2]

11

12

表-2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
溶 媒	トルエン	100	←	←	←	←
バ イ ン ダ ー	BR-100	8	←	←	←	←
反応性接着剤本剤系	カプセル 1	50	50	50	50	50
	カプセル 2					
	カプセル 3					
	カプセル 4					
	カプセル 5					
反応性接着剤硬化剤系	芳香族ジアミン	15	15	15	18	15
破壊トルク (N・m)	初期 A	63.7	61.8	55.9	46.1	38.2
	ヒートサイクル後 B	67.5	63.9	55.4	40.2	32.7
	強度変化率 (B-A)/A × 100(%)	+6.0	+3.4	-0.9	-12.8	-14.4

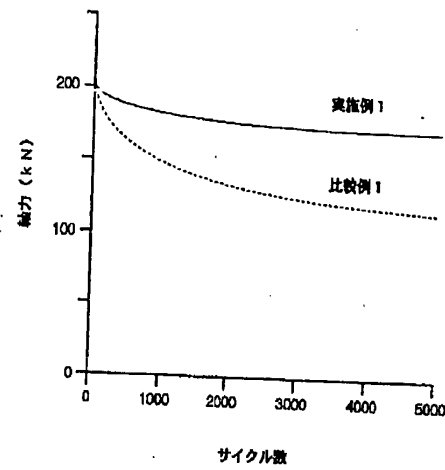
[0061]

[表3]

表-3

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4
溶 媒	トルエン	100	←	←	←	←	←
バ イ ン ダ ー	BR-100	8	←	←	←	←	←
反応性接着剤本剤系	カブセル 6	50	50	50	50	50	50
	カブセル 7						
	カブセル 8						
	カブセル 9						
	カブセル 10						
	カブセル 11						
反応性接着剤硬化剤系	カブセル 12	1	1	1	1	1	1
	カブセル 13	1	1	1	1	1	1
破壊トルク (N・m)	初期 A	51.0	46.1	39.2	52.9	42.2	35.3
	ヒートサイクル 後 B	52.2	40.9	38.8	52.4	28.7	29.3
	強度変化率 (B-A)/A × 100(%)	+2.4	-11.3	-1.0	-0.9	-36.7	-17.0

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年6月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】振動試験結果を示すグラフ。